

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-45665

⑮ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑯ 公告 昭和63年(1988)9月12日
 C 07 C 127/15 F-6785-4H
 143/74 A-7188-4H
 C 08 G 18/28 7602-4J
 // D 06 M 13/38 6768-4L
 15/564 6768-4L 発明の数 1 (全9頁)

⑰ 発明の名称 防汚加工剤の製造方法

⑱ 特 願 昭57-143463

⑲ 公 開 昭59-33315

⑳ 出 願 昭57(1982)8月20日

㉑ 昭59(1984)2月23日

㉒ 発 明 者 松 尾 仁 神奈川県横浜市緑区大熊町39 大倉山陽光ハイツ418号
 ㉓ 発 明 者 伊 藤 勝 治 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
 ㉔ 発 明 者 林 孝 雄 神奈川県逗子市逗子7-13-29
 ㉕ 発 明 者 小 田 吉 男 神奈川県横浜市保土ヶ谷区上菅田町435
 ㉖ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ㉗ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名
 審 査 官 田 中 靖 紘

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 >N-H基含有化合物と-N=C=O基含有化合物との付加反応による-NHCON<結合を有し且つ少なくとも三個の-N=C=O基を有する多官能イソシアナート化合物の混合物に、一般式 $R_1-X-A-H$ で表わされる化合物を反応させ、必要に応じて一般式 $Z-A'-H$ で表わされる化合物を反応させて、-NHCO-A-X- R_1 基を少なくとも一個有し且つ分子量が8000以下であり、必要に応じて-NHCO-A'-Z基を有し、且つ-NHCO-A-X- R_1 基と-NHCO-A'-Z基の合計が少なくとも三個であるポリフルオロアルキル基含有化合物の混合物を生成せしめることを特徴とする防汚加工剤の製造方法。

但し、上記一般式において、 R_1 は炭素数1~20個のポリフルオロアルキル基であり、Xは-R、-CON(R^1)-Q-又は-SO₂N(R^1)-Q-(但し、Rは二価のアルキレン基、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基、Qは二価の有機基を示す)の一つであり、A及びA'は-O-、-S-又は-N(Z^1)-(但し、 Z^1 は水素原子又は一価の有機基を示す)の一つであり、Zは一価の有機基である。

2 多官能イソシアナート化合物の混合物が、ジイソシアナート化合物に活性水素原子含有化合物

を作用させて得られる多量体混合物である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 多官能イソシアナート化合物の混合物が、三個の-NCO基を有する三官能イソシアナート化合物10~90重量%及び四個以上の-NCO基を有する多官能イソシアナート化合物10~90重量%からなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

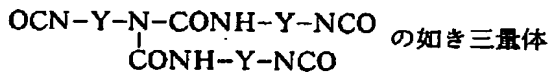
本発明は、防汚加工剤の製造方法に関し、更に詳しく言えば、特定の多官能イソシアナート化合物とポリフルオロアルキル基含有化合物との反応からなる防汚加工剤の新規な製造方法に関する。

従来、ポリフルオロアルキル基(以下、PFA基と略記する)を有する加工剤による織布、カーベットなど繊維製品の処理においては、一般的にアクリレート系高分子重合体の水性乳化液あるいは有機溶剤溶液により、繊維製品の表面に付着コートせしめる方法が採用されている。しかし、かかる高分子加工剤は、主として物理的付着力により繊維表面に保持された不連続相であるため、仕上り製品までの工程中に繊維が受ける機械的作用あるいは繊維製品としての使用などにより、摩擦脱落してしまう傾向が認められる。また、PFA基を有する高分子加工剤は、特にカーベツ

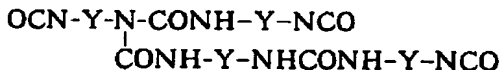
トの処理などで重要な耐ドライソイル性などの防汚性の付与効果に難点が認められる。

一方、前記の如き高分子加工剤の難点を解消しようとする各種手段が提案されている。例えば、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの誘導体からなる低分子量フッ素化合物を加工剤として使用する方法が提案されている。米国特許第3646153号、同第3870748号、同第4209610号明細書などを参照。また、カーベットなどの防汚加工剤として有用な物質として、PFA基を有する各種の含フッ素ウレタン化合物が、例えば米国特許第3398182号明細書、特開昭53-112855号、同54-74000号公報などに提案されている。

本発明者の研究によれば、ジイソシアナート(OCN-Y-NCO)に水を作用させるとOCN-Y-NHCONH-Y-NCOの如き二量体が生成し、かつ二量体は一量体OCN-Y-NCOと反応して



を生成する。また、前記二量体同士が反応すると



の如き四量体が生成し、あるいは前記二量体と三量体が反応すると五量体が生成する。更に、同様の反応によって各種多量体が生成する。そして、前記の如き>N-H基と-N=C=O基との付加反応によって、-NCO基を三個以上有する多官能イソシアナート化合物の混合物が得られる。例えば、前記三量体や四量体などにおいては、-NCO基を三個有し、前記一量体と三量体との反応で得られる四量体や前記二量体と三量体との反応で得られる五量体などにおいては、-NCO基を四個有することになる。

本発明者は、前記の如き-NCO基を少なくとも三個有する多官能イソシアナート化合物の混合物に、PFA基含有アルコールなどを反応させると、比較的分子量のPFA基含有化合物が得られること、そして該PFA基含有化合物は、前記高分子加工剤の難点を円滑有利に解消し、また従来の含フッ素ウレタン化合物など低分子量フッ素

化合物に比して摩擦耐久性などが優れているという事を見出した。かつ特定の化合物は、分子量が8000以下であり、少なくとも三個の-NHCO-基を有し、更にPFA基を少なくとも一個含有するものである。また、多官能イソシアナート化合物における-NCO基の少なくとも一個はPFA基を含有する基に変換され、残りの-NCO基についてはPFA基含有基あるいは他の有機基に変換される。

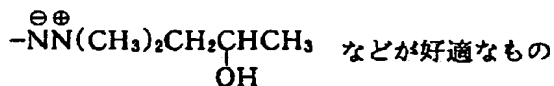
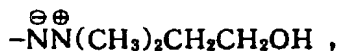
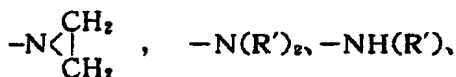
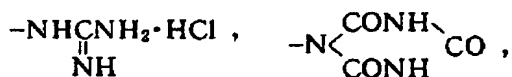
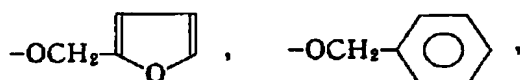
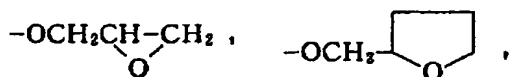
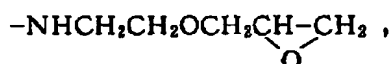
本発明により得られるPFA基含有の特定の化合物は、染色工程前に使用可能であり、更にカーベットなど繊維製品の原糸を紡糸する際の加工剤としても有利に使用可能である。即ち、本発明の防汚加工剤は、これを用いて紡糸時に防汚性付与処理が可能であり、染色時にも繊維製品から脱落することがなく、更に染色などに悪影響がない。

かくして本発明は、>N-H基含有化合物と-N=C=O基含有化合物との付加反応による-NHCON<結合を有し且つ少なくとも三個の-N=C=O基を有する多官能イソシアナート化合物に、一般式 $R_1-X-A-H$ で表わされる化合物を反応させ、必要に応じて一般式 $Z-A'-H$ で表わされる化合物を反応させて、-NHCO-A-X-R₁基を少なくとも一個有し且つ分子量が8000以下であり、必要に応じて-NHCO-A'-Z基を有し、且つ-NHCO-A-X-R₁基と-NHCO-A'-Z基の合計が少なくとも三個であるポリフルオロアルキル基含有化合物の混合物を生成せしめることを特徴とする防汚加工剤の製造方法を新規に提供するものである。

上記一般式において、R₁は炭素数1~20個、好ましくは4~16個の直鎖状又は分岐状のポリフルオロアルキル基であり、通常は末端部がパーフルオロアルキル基であるものが選定されるが、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含むもの、あるいはオキシパーフルオロアルキレン含有基なども使用可能である。R₁の好ましい態様は、 $-C_nF_{2n+1}$ (但し、nは4~16の整数を示す)で表わされるパーフルオロアルキル基であり、nが6~12のものが特に好ましい。Xは、-R-、-CON(R')-Q-又は-SO₂N(R')-Q-(但し、Rは二価のアルキレン基、R'は水素原子又は低級アルキル基、Qは二価の有機基を示す)の一つであり、好ましくは $-C_mH_{2m}-$ (但し、mは1~10の

5

整数を示す)で表わされる炭素数1~10個の二価のアルキレン基、特に炭素数2~4個の二価のアルキレン基が選定される。また、Qは二価の有機基であるが、通常は-R-なる二価のアルキレン基が好適なものとして例示される。A及びA'は、各々-O-、-S-又は-N(Z')-(但し、Z'は水素原子又は一価の有機基を示す)の一つであり、入手容易性の面からはAが-O-であり、A'が-O-又は-N(Z')-であるのが好ましい。そして、Zは一価の有機基であり、前記Z'と同様であつても良く、またZ'と一緒に環を形成していても良い。例えば、-A'-Zとしては、-OR'(R'はアルキル基)、-NHCH₂OH、-NHCH₂CH₂OH、

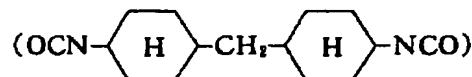


として例示可能である。

本発明においては、少なくとも三個の-NCO基を有する多官能イソシアナート化合物の混合物(以下、原料イソシアナート混合物と略記する)を使用することが重要である。そして、かかる原料イソシアナート混合物は、>NH基含有化合物と-NCO基含有化合物との付加反応による-

6

NHCON<結合を有する化合物の混合物であり、通常はジイソシアナート(OCN-Y-NCO)に水やアミンの如き活性水素原子含有化合物を作用させて多量化せしめることにより円滑有利に得られるものである。即ち、例えば前述の如くジイソシアナートに水を作用させると、OCN-Y-NHCONH-Y-NCOなる二量体が生成し、かかる二量体が>NH基含有化合物としてジイソシアナート又は生成多イソシアナートの-NCO基に反応して、各種多官能イソシアナート化合物を生成する。Yについては特に限定がなく、種々の二価の有機基が採用され得る。例えば、OCN-Y-NCOにて例示すれば、2,4-トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナートなどの芳香族ジイソシアナート類、2-メチル-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、水添MDI



などの脂環式ジイソシアナート類、ヘキサメチレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナートなどの脂肪族ジイソシアナート類の如きが挙げられる。

前記の如き多量化反応による原料イソシアナート混合物の合成条件は、特に限定されずに種々採用可能である。例えば、OCN-Y-NCOに水を作用させる場合には、Yが芳香族の場合は無触媒、Yが脂肪族の場合には三級アミン又はスズ触媒等を用いて、モル比H₂O/OCN-Y-NCO=3/10程度、温度は100~150℃程度で反応させる。

本発明における原料イソシアナート混合物は、前記に限定されることなく、例えば各種トリイソシアナート化合物を使用する合成手段などによつても入手可能である。そして、原料イソシアナート混合物は、少なくとも三個の-NCO基を有する多官能イソシアナート化合物の混合物であれば良く、通常は三官能イソシアナート化合物(-NCO基を三個有する)を10~90重量%、好ましくは30~60重量%含有するものである。また、原

料イソシアナート混合物は、四官能以上のイソシアナート化合物（-NCO基を四個以上有する）を10~90重量%、好ましくは40~70重量%含有するのが望ましい。更に、原料イソシアナート混合物中の多官能イソシアナート化合物は、目的とするPFA基含有化合物の分子量が後述の如く8000以下であるから、その分子量を該範囲内で選定する。勿論、原料イソシアナート混合物には、本発明の効果を阻害しない限りジイソシアナートが含まれていても良い。而して、原料イソシアナート混合物中の多官能イソシアナート化合物は、通常-NCO基を3個以上含有し、最大15個までが採用され、好ましくは-NCO基を3~8個含有するものが採用される。

本発明においては、前記の如き原料イソシアナート混合物に含フッ素化合物 $R_1-X-A-H$ を反応せしめることによつて、-NHCO-A-X- R_1 基を少なくとも一個有する分子量8000以下のPFA基含有化合物の混合物が得られる。かかる $R_1-X-A-H$ としては、通常は R_1-R-OH 型の含フッ素アルコールが好適に採用される。また、Aが-Sである R_1-R-SH 型の含フッ素チオールなども採用され得る。 R_1 中の炭素数あるいはRなどが異なる複数の含フッ素アルコールの混合物を原料として使用することにより、目的のPFA基含有化合物を混合物の形態で製造することも可能である。

而して、本発明においては、原料イソシアナート混合物中の多官能イソシアナート化合物の-NCO基に含フッ素化合物 $R_1-X-A-H$ を反応せしめるが、多官能イソシアナート化合物の-NCO基の全てを-NHCOAX R_1 基に変換せしめることは必ずしも必要でなく、必要に応じて $R_1-X-A-H$ の他に化合物Z-A'-Hを使用して、-NCO基を-NHCOA'Z基に変換せしめても良い。例えば、合成繊維表面への充分なる付着によつて耐久性をより向上させるという観点から、目的化合物として少なくとも一個の-NHCOA'Z基を有するものを得ることが可能である。かかる場合のZ-A'-Hについては、A'が-Oであるアルコール類又はA'が-N(Z')であるアミン類が、本発明で特に好適な実施態様である。Z-A'-Hとしては、合成繊維表面との親和性付

与などから $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-\text{OH}$ の如きアルコ

ール類などの他に、アルカノールアミン類、ジアミン類、あるいはアンモニアとメチロール化剤との組合せなどでも良い。また、Z-A'-Hとして $n-C_{18}H_{37}OH$ 、 $n-C_{18}H_{37}NH_2$ あるいは $n-C_{18}H_{37}SH$ の如き直鎖状ステアシル基含有化合物を採用して、特に撥水性能の優れた防汚加工剤を得ることもできる。勿論、本発明においては、Z-A'-Hとして、ZやA'などが異なる複数の化合物を用いることも可能である。

前記反応によつて、-NHCOAX R_1 基を少なくとも一個有し且つ分子量が8000以下であり、必要に応じて-NHCOA'Z基を有し、且つ-NHCOAX R_1 基と-NHCOA'Z基の合計が少なくとも三個であるPFA基含有化合物の混合物を生成せしめることができるものである。かかるPFA基含有化合物は、分子量が好ましくは1500~5000程度、特に2000~4000程度であることが重要である。余りに高分子量の場合には、耐久性に優れた防汚処理の効果が僅少となり、染色工程前の使用あるいは原糸の紡糸時の使用に難点が生ずる。また、比較的低分子量の含フッ素ウレタン化合物の如き二官能イソシアナート化合物からの誘導体に比して、本発明の多官能イソシアナート化合物の混合物からの誘導体は、前記耐久性が優秀である。

本発明においては、目的のPFA基含有化合物の混合物（以下、PFA混合物と略記する）は、PFA基を-NHCOAX R_1 基の形態で少なくとも一個有する化合物からなる。そして、PFA混合物を構成する各PFA基含有化合物は、原料イソシアナート混合物中の多官能イソシアナート化合物の-NCO基の全てが-NHCOAX R_1 基に変換されていても良いが、通常は3個以上の-NCO基のうち少なくとも一個が-NHCOAX R_1 基に変換されていれば良い。後者の場合、残余の-NCO基は-NHCOA'Z基に変換されるが、通常は少なくとも一個の-NHCOAX R_1 基と共に少なくとも一個の-NHCOA'Z基を有するPFA基含有化合物とするのが好適である。好適な実施態様においては、原料イソシアナート混合物中の多官能イソシアナート化合物が-NCO基を3~15個、

好ましくは3～8個含有するので、PFA混合物中の各PFA基含有化合物は、 -NHCOAXR_i 基を1～14個及び -NHCOA'Z 基を1～14個、特に -NHCOAXR_i 基を1～10個及び -NHCOA'Z 基1～10個含有することが望ましい。PFA混合物中の各PFA基含有化合物が、その -NHCOAXR_i 基の個数や種類及び -NHCOA'Z 基の個数や種類について相互に異なつていても良いことは勿論である。

本発明方法は、原料イソシアナート混合物に $\text{R}_i\text{-X-A-H}$ と Z-A'-H を、含有 -NCO 基に相当するモル数で反応させることによって実施されるが、目的物の収率、反応速度などの面から、初めに原料イソシアナート混合物に所定量の $\text{R}_i\text{-X-A-H}$ を反応させ、しかる後に過剰量の Z-A'-H を反応せしめるという方法が好ましく採用される。しかし、反応順序を逆にしたり、あるいは両者を同時に反応せしめることも勿論可能である。

而して、原料イソシアナート混合物と $\text{R}_i\text{-X-A-H}$ との反応は、種々の反応条件、反応操作、反応装置などを採用して実施可能である。 $\text{R}_i\text{-X-A-H}$ を含フッ素アルコールで代表して説明すると、通常反応温度としては0～200℃、好ましくは40～100℃が採用される。また、反応は不活性有機溶媒中で実施するのが望ましいが、場合によつては不活性有機溶媒を使用しないでも実施可能である。ここで、好適に採用される不活性有機溶媒としては、原料イソシアナート混合物を溶解し得るものが望ましく、例えば1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、トリクロロトリフルオロエタンの如きハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、の如き炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルの如きエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどが挙げられる。不活性有機溶媒の採用により、均一反応を円滑有利に実施できる。而して、不活性有機溶媒は、原料イソシアナート混合物1モル当り、通常は1～50モル程度、好ま

しくは5～20モル程度の割合で採用され得る。尚、本反応においては、原料イソシアナート混合物に対する含フッ素アルコールのモル比は、目的とするPFA基含有化合物で所望の -NHCOAXR_i 基の個数に応じて選定されるのが望ましい。例えば -NHCOAXR_i 基を一個含有する目的物の場合には、原料イソシアナート混合物1モル当り、含フッ素アルコールを1モル近くに設定するものであり、通常は0.5～2モル、好ましくは0.8～1.3モル程度が採用され得る。

また、 Z-A'-H を反応せしめる場合も、種々の反応条件、反応操作、反応装置などを採用して実施可能であるが、操作面からは、前記反応の反応混合物の残余 -NCO 基に過剰量の Z-A'-H を添加して、前記と同様の条件下でそのまゝ反応を継続させる方法が好ましく採用される。勿論、反応温度などを変えるなど、原料の種類などに応じて最適条件を選定するのが好適なことは言うまでもない。

上記の -NHCOAXR_i 基、 -NHCOA'Z 基への変換反応は、実質的に無水の条件下に実施するのが副反応抑制上有利である。即ち、水分の存在は、 -NCO 基に対して不利である。例えば、原料、反応装置などの水分管理を充分に行ない、乾燥窒素の如き不活性ガス気流中で反応を実施するなどである。また、かかる反応は、ジブチル錫ジラウレート、の如きアルキル錫の塩、あるいはpKaが5.0以上、好ましくは7～10の化合物からなる触媒の存在下に円滑有利に進行する。かかる触媒としては、種々例示可能であるが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ピリジン、4-メチルピリジン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルステアリルアミン、トリカプリルアミン、メチルジステアリルアミン、メチルジラウリルアミン、ジメチルカプリルアミン、ジメチルパルミチルアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミンの如き第三級アミンが好適に採用され得る。その他、アルカリアルコール、pKaが5.0以上の無機アルカリ塩、無機アルカリ土類塩、ア

ンモニウム塩、さらにスズ、コバルト、鉄、チタン、亜鉛、アンチモン、鉛等の金属無機塩、有機塩なども、触媒として採用され得る。触媒の使用量は、原量イソシアナート混合物100重量部当り0.001~10重量部程度、好ましくは0.1~3重量部の範囲から選定され得る。

本発明においては、特定のPFA混合物の有機溶液あるいは有機分散液の使用も可能であるが、染色工程などへの適用を考慮すると、水性分散液での使用が特に好適である。この場合、分散剤としての界面活性剤は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系など各種のものが採用可能であり、これらを適宜併用しても良い。特定のPFA混合物の分散を助長する目的で有機溶剤を併用しても良い。また、特定のPFA混合物を水を主体とする媒体中に分散せしめる場合、一般式 $R_1-X-A-CONH-Y-NHCO-T$ などによって表わされる親水基含有ウレタン化合物の如きフツ素系界面活性剤の共存下に分散せしめてもよい。このにおいて、 R_1 、 X 及び A は前記の通りであり、 Y は前記の如き二価の有機基、 T は親水基である。 T としては、 $-(CH_2CH_2O)_i-R^3$ (但し、 i は1~50の整数、 R^3 は水素原子又は炭素数1~4個の低級アルキル基を示す) などで代表されるノニオン性基、 $-(CH_2CH_2O)_i-SO_3M$ (但し、 M は水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基の一つを示す)、 $-(CH_2CH_2O)_i-PO_3M$ 、 $-CH_2CH_2SO_3M$ 、 $-CH_2CH_2COOM$ などのアニオン性基、さらには $-CH_2CH_2N^+(R^4R^5R^6)W^-$ (但し、 R^4 、 R^5 、 R^6 はアルキル基、アリール基などを示し、 W は Cl 、 Br 、 I 、 $OCOCH_3$ などを示す) などのカチオン性基など種々のものが例示可能であるが、他の処理剤との併用性の点からノニオン性の基、例えば $-(CH_2CH_2O)_{22}-CH_3$ などが好ましく採用可能である。そして、かかる親水基含有ウレタン化合物を共存させる場合、特定のPFA混合物/親水基含有ウレタン化合物の重量比で99/1~25/75、好ましくは95/5~50/50の範囲からその共存割合が選定される。

特定のPFA混合物の水中への分散の際に併用される有機溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルプロピルエーテルの如き水溶性エーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエー

テル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の水溶性グリコールエーテル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールの如きケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの如きアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルの如きエステル類などが例示され得る。かかる有機溶剤の添加量は、特定のPFA混合物 (他のPFA基含有化合物を併用した場合には、これらとの総量) 100重量部当り通常10~300重量部、好ましくは20~150重量部の範囲から選定される。

本発明において、特定のPFA混合物を水を主体とする媒体に分散せしめて水性分散液形態で使用する場合、該分散手段としては種々の方法が採用可能である。例えば、PFA混合物と乳化剤 (界面活性剤) と水性媒体との混合物を加熱下に高速攪拌後室温まで冷却する方法、PFA混合物の有機溶剤溶液 (場合によっては乳化剤を添加) を乳化剤の水溶液に攪拌下に滴下する方法、あるいはPFA混合物の有機溶剤溶液中に乳化剤の水溶液を攪拌下に滴下する方法、PFA混合物と乳化剤の有機溶剤溶液を水の中に攪拌下に滴下するかあるいは逆に水を滴下する方法などが採用可能である。

本発明の防汚加工剤を水性分散液型とした場合の固形分濃度は、特に限定されないが、通常は5~60重量%、好ましくは15~50重量%に調整され、加工に当つてはこれを水によって0.1~4重量%程度に稀釈した状態で使用される。そして、かかる水性分散液型防汚加工剤は、有機溶剤型の

13

ものに比して、原液の引火点が高い、固形分濃度を高くすることが可能であるなどの利点があり、更に加工時の作業環境汚染を極小にすることができるなどの種々の利点を有するものである。

本発明の防汚加工剤は、ポリアミド、ポリエステル、皮革、木などから構成される各種の物品、例えば、カーペット、応接セット、カーテン、壁紙、車輛の内装品などのインテリア製品は勿論のこと、屋外テントなどにも有利に適用可能である。特に、合成繊維の防汚加工剤として有用であり、染色工程前やあるいは原糸の紡糸時にも適用可能であるという特徴を有する。

本発明の防汚加工剤の施工方法としては、特に限定されることなく、周知ないし公知の各種の方法が採用可能であり、例えば、浸漬、噴霧、塗布の如き被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させあるいは吸収させ乾燥するなどの方法による施工が可能である。また、施工に際して、帯電防止剤、防虫剤、難燃剤、染料安定剤、防シワ剤などの各種処理剤、添加剤などを併用することも可能である。

以上の如き本発明の防汚加工剤は、次の如き利点を有する。撥水性が優秀であると共に、紡糸時加工用として高い性能を繊維に付与でき、防汚性が良く、摩擦耐久性が高い。更に、紡糸油との相溶性も高く、特に水性分散液型の場合に安定性の高いものができ、染色時に加工剤が脱落せず、満足のできる染色が可能である。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かゝる説明によつて本発明が何ら限定されないことは勿論である。割合は特に明示しない限り、重量%又は重量部である。

なお、以下の実施例及び比較例において、撥水性及び撥油性は、次の様にして測定した。即ち、撥水性は下記第1表に示す組成のイソプロパノール水溶液を、試料布の上に数滴置き、該水溶液が布中に浸み込まないで保持される最高濃度の点数で表わし、また撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判定する（AATCC-TM118-1966）。

14

第 1 表

撥水性	イソプロパノール水溶液中のイソプロパノール濃度 (容量%)
5	40
4	30
3	20
2	10
1	0
0	水滴を保持できない

第 2 表

(AATCC TM118-1966)

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm25°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン35/Nujol 65混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	

防汚性は、試料布を5×7cmに切断し、下記第3表に示した乾燥汚れ（試料に対して2倍重量）と試料を容器に入れ、3分間激しく混合攪拌し汚染する。汚染後、電気掃除器で余剰の汚れを除去し、反射率を測定して汚染度を求め評価した。汚染度は次式により算出する。

$$\text{汚染度 (\%)} = \frac{R_o - R}{R_o} \times 100$$

(R_o: 未汚染布の反射率

R: 汚染布の反射率)

第 3 表

材 料	重量%
ビートモス	38
セメント	17
カオリンクレー	17
シリカ	17

材 料	重量%
カーボンブラック	1.75
酸化第二鉄	0.50
鉱油	8.75

実施例 1

Desmodur-TPKL(住友バイエル社製、ヘキサメチレンジイソシアネートに水を作用させて得られる多官能イソシアネート化合物の混合物で、3量体を40%含有、イソシアネート%は22.6%) 100g、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 0.3g、ジオキサン 100gを、スターラー、滴下ロート、温度計および冷却管を装着した内容積500mlの四つ口フラスコ*

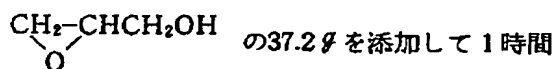
第 4 表

実施例	イソシアネート多量化体	$\text{R}_1-\text{X}-\text{A}-\text{H}$	$\text{Z}-\text{A}'-\text{H}$	反応率
2	Desmodur-TPKL 100g	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 224 g	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ 41.2g	100%
3	//	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 235.8g	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OH}$ 41.2g	100%

実施例 4

トルエン-2, 4-ジイソシアネート 348gをスターラー、滴下ロート、温度計、および冷却管を装着した内容積2ℓ四つ口フラスコに仕込んだ。温度を90℃に保ち、10.8gの蒸留水を5時間かけて滴下した。さらに温度を140℃に上げ3時間反応させた。反応生成物のイソシアネート%は26.0%であった。

温度を70℃にして、ジオキサン350gを加え、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (但しnは6、8、10、12の混合物で平均値9.0)の900gを滴下ロートを用いて2時間で滴下した。次に反応温度を60℃に下げて

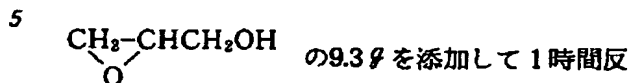


反応させた。

反応率は100%であった。反応率の確認はガスクロマトグラフィー、赤外分光法で行った。生成物はGPCを用いて分析した。

参考例 1~4

*コに仕込んだ。温度を70℃に保持して、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (但し、nは6、8、10、12の混合物で平均値9.0)の224gを滴下ロートを用いて2時間で滴下した。次に反応温度を60℃に下げ



応させた。反応率は100%であった。反応率の確認はガスクロマトグラフィー、赤外分光法で行った。生成物はGPCを用いて分析した。分子量は約6000であった。

実施例 2~3

実施例1と同様の方法で合成した結果を第4表に示す。分子量はいずれも約6000であった。

25 実施例1~4の化合物 10部

酢酸ブチル 15部

PBC-44(日光ケミカル社製ノニオン系乳化剤) 2部

Tween80(花王アトラス社製ノニオン系乳化剤) 2部

フアーミンDMC(花王石鹼社製カチオン系乳化剤) 1部

水(脱イオン水) 70部

上記混合物を80℃で30分間1000rpmで攪拌して

35 前乳化させ、次いでホモジナイザーを使用して60℃で30分間乳化し、水性ラテックスからなる加工剤を調製した。

この分散液を固形分が0.5重量%になるように脱イオン水で希釈調製した後、ナイロンニット布を該乳濁液に2秒間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピッキングアップを90%とした。次いで100℃で3分間乾燥した。かくして得られる被処理布について初期の撥水撥油性および耐ドライソイル性能を測定した。結果を第5表

に示す。

次に

染料 (Suminol Leveling Sky Blue R : 住友
化学工業社製酸性染料) 1%owf

(NH₄)₂SO₄ 3%owf 5

染色助剤 (デイスパーSV ; 明成化学社製アニ
オン系分散剤) 1%owf

浴比 (1 : 20)

上記染液をカラーベット (日本染色機械^(株)製)
のポットに仕込み、ホルダーに上記のナイロンニ
ット布を入れ、100℃まで昇温した後、60分間染
色した。被染物を10分間水洗した後、85℃で10分
間乾燥した。得られたナイロン布の撥水撥油性、
耐ドライソイル性を測定した。結果を第5表に示

す。

第 5 表

参考 例	初 期			染 色 後		
	撥水 性	撥油 性	汚染 率	撥水 性	撥油 性	汚染 率
1	3分 以上	6	7	3分 以上	6	8
2	//	6	8	//	6	9
3	//	5	9	//	5	10
4	//	5	9	//	5	10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.